

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

A 23 b 1/14

A 23 b 4/14

A 23 b 4/14

(52)

Deutsche Kl.: 53 c, 3/03

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 423 076

Aktenzeichen: P 24 23 076.0

Anmeldetag: 13. Mai 1974

Offenlegungstag: 5. Dezember 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 15. Mai 1973

(33)

Land: Dänemark

(31)

Aktenzeichen: 2682-73

(54)

Bezeichnung: Verfahren zum Schutz von Nahrungsmitteln gegen Befall durch Mikroorganismen und Mittel zur Durchführung des Verfahrens

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Sanick, Ivar Harry, Lund (Schweden)

Vertreter gem. § 16 PatG: Busse, V., Dipl.-Ing. Dr.jur.; Busse, D., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4500 Osnabrück

(72)

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

BEST AVAILABLE COPY

DT 2 423 076

45 OSNABRÜCK , 10. Mai 1974
MOSESTRASSE 20/24 L/ThIvar Harry SANICKUppåkra, Lund, Schweden

Verfahren zum Schutz von Nahrungsmitteln gegen
Befall durch Mikroorganismen und Mittel zur
Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Mittel zum Schutz eß- oder trinkbarer Erzeugnisse, die anfällig gegenüber Pilz-, insbesondere Schimmelpilzbefall, und/oder Befall durch Fäulnisbakterien sind. Aus Gründen der Einfachheit werden derartige Erzeugnisse in der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen als "Nahrungsmittel" bezeichnet. Von derartigen Erzeugnissen seien insbesondere Fleisch- oder Fischerzeugnisse und solche Erzeugnisse erwähnt, die Fleisch oder Fisch in rohem, halb- bzw. vorbehandeltem oder behandeltem Zustand enthalten, z. B. fleischhaltige Pasteten, Pasten oder Massen, wie Leberpasteten, gebrauchsfertige Fleischgerichte u. dgl., Teigwaren in halb- oder vollzubereitetem Zustand, z. B. Weizen- oder Roggenbrotwaren, Obst verschiedener Sorten, z. B. Tomaten, Zitrusfrüchte, u. dgl. Erzeugnisse.

Es ist seit langem bekannt, daß viele verschiedene Gewürze eine hemmende oder abtötende Wirkung auf eine große Anzahl von Bakterien- und/oder Pilzarten ausüben. Bei dem Versuch, diesen Umstand für die Konservierung von Nahrungsmitteln in die Praxis umzusetzen, sind jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten aufgetreten. Eine dieser Schwierigkeiten besteht darin, daß das Gewürz bzw. der Würzstoff, um einen wirksamen Konservierungseffekt auszuüben, in solchen Mengen angewendet werden muß, daß die vom Geschmacksergebnis her gesetzte Grenze erheblich überschritten wird.

Obgleich sich in der Literatur oft widersprüchliche Auskünfte über die antibakterielle und/oder antimykotische Wirkung verschiedener Würzstoffe - und bisweilen sogar völlig unzutreffende Auskünfte - finden, besteht Einigkeit darüber, daß dem Zimtaldehyd, der u. a. in Zimtölen gefunden wird, eine erhebliche Hemmwirkung auf eine Anzahl unterschiedlicher Pilze sowie auf verschiedene Bakterienarten zukommt (vgl. F.M. Ramadan et al, "On the Anti-Bacterial Effects of some Essential Oils" in Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm., Band 1 (1972), Seite 96, und Clifton F. Lord, Jr. & W.J. Husa "Antimolding Agents for Syrups" in J. Am. Pharm. Ass., Band XLIII, No. 7 (1954), Seiten 438 - 440). Hinsichtlich der entsprechenden Zimt- bzw. Phenylakrylsäure und deren Salze wird ebenfalls das Vorhandensein einer antibakteriellen Wirkung festgestellt und deren Ausnutzung für die Konservierung besonderer Obst- und Gemüsesorten vorgeschlagen (US-PSen 2 790 717, 2 819 972 und 2 819 973). Zimt-

säure und ihre Salze haben jedoch eine bedeutend schwächere Wirkung als Zimtaldehyd.

In der Praxis wird jedoch die Verwendung von Zimtaldehyd enthaltenden Erzeugnissen als Konservierungsmittel durch den Umstand stark beeinträchtigt, daß die Konservierungswirkung häufig rasch abnimmt, und zwar nicht nur, wenn das Erzeugnis gelagert wird, sondern auch nachdem es dem zu konservierenden Material hinzugefügt worden ist.

Der Erfindung liegt in erster Linie die Aufgabe zugrunde, die aufgezeigten Nachteile zu vermeiden und ein sowohl wirksames als auch praktisch durchführbares Verfahren zum Schutze von Nahrungsmitteln unter Verwendung von Zimtaldehyd als Antimikrobenmittel zu schaffen, ohne daß hierdurch (bei direktem Zusatz des Antimikrobenmittels zum Nahrungsmittel) eine unerwünschte Aroma- bzw. Geschmacksveränderung des Nahrungsmittels herbeigeführt wird.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Zimtaldehyd enthaltendes Mittel zum Schutz von Nahrungsmitteln gegen Befall durch Mikroorganismen zu schaffen, in dem der Zimtaldehyd eine verbesserte Lagerungsstabilität besitzt.

Weitere Merkmale und Vorteile des Gegenstands der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

Das Verfahren nach der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Nahrungsmittel und/oder Infektionsherde für einen Befall des Nahrungsmittels durch Mikroorganismen (z. B. Wände in Räumen, in denen das Nahrungsmittel behandelt oder gelagert wird, Personen, die mit dem Nahrungsmittel umgehen, Arbeitswerkzeuge und -maschinen sowie Verpackungswerkstoffe für das Nahrungsmittel etc) mit einem "Flüssig-Zimtaldehyd" und einem "Flüssig-Zwiebelerzeugnis" in einer zum Erzielen einer Schutzwirkung ausreichenden Menge behandelt werden.

2
KEIN
PROKT.
HINWE
KEIN
SCHUTZ
PATENT

Der Ausdruck "Flüssig-Zimtaldehyd" bedeutet in diesem Zusammenhang Zimtaldehyd als solchen oder ein Flüssigerzeugnis, das für einen Zusatz zu Nahrungsmitteln geeignet ist und als wesentlichen Bestandteil Zimtaldehyd enthält, wobei dieser Zimtaldehyd aus Pflanzen gewonnen oder auf synthetischem Wege erzeugt werden kann. Als Beispiel für derartige Erzeugnisse seien handelsübliche Zimtöle, z. B. Kassiaöl, das normalerweise 75 bis 90 Gewichtsprozent Zimtaldehyd enthält, und Ceylonzimtöl, das normalerweise 55 bis 70 Gewichtsprozent Zimtaldehyd enthält, sowie von diesen hergestellte Zimtaldehyd enthaltende Lösungen, insbesondere Lösungen in Äthylalkohol, und entsprechende Lösungen synthetischen Zimtaldehyds oder Emulsionen in unbedenklichen Flüssigkeiten, z. B. Wasser, genannt.

Unter dem Ausdruck "Flüssig-Zwiebelerzeugnis" wird ein Flüssigerzeugnis verstanden, das solche organischen Schwefelverbindungen enthält, wie sie als einen charakteristischen Duft und Geschmack bzw. Aroma erzeugende Substanzen in vielen Pflanzen-

zwiebeln der Allium-Gattung der Liliaceae-Familie, insbesondere der Gewürz- und Gemüsezwiebel (Allium cepa) und des Knoblauchs (Allium sativum), vorzugsweise des letzteren, vorhanden sind. Ein derartiges Flüssigerzeugnis kann ein Saft, ein Öl oder ein Extrakt sein, der aus diesen Zwiebeln durch Pressen, Destillieren oder Extrahieren gewonnen wird, oder ein Flüssig-Zwiebelerzeugnis, das aus einem derartigen Saft, Öl oder Extrakt, z. B. durch ein Konzentrierungs- oder Fraktionierungsverfahren oder auch durch Verdünnung bzw. Konzentrationsverringierung gewonnen wird. Bei diesem Flüssig-Zwiebelerzeugnis kann es sich ferner um ein Erzeugnis handeln, das mindestens einen der genannten charakteristischen, Schwefel enthaltenden Aromastoffe auf andere Weise, z. B. in synthetischer Form, enthält. Als Beispiele hierfür seien künstliche Pflanzenzwiebelaromen bzw. -geschmacksstoffe (Essenzen) erwähnt, die mindestens eine organische Schwefelverbindung der in Knoblauch oder der Gewürz- und Gemüsezwiebel vorkommenden Art sowie mindestens eine Alkyl-S-, ungesättigte Alkyl-S- oder -S(O)-Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Allyl-S- oder Allyl-S(O)-Gruppe, enthalten. Die meisten handelsüblichen künstlichen Zwiebelaromen sind Lösungen von Allylsulfid, Allyldisulfid oder Allylpropylsulfid bzw. Mischungen derselben in einem unbedenklichen Lösungsmittel, normalerweise einem ungiftigen Alkohol, z. B. Propylenglykol oder Äthylalkohol. Derartige künstliche, in den meisten Fällen Gemüsezwiebel- und Knoblauchessenzen können ferner die charakteristische Bestandteile von Knoblauchöl darstellenden Schwefelverbindungen Allizin ($C_3H_5-S(O)-SC_3H_5$, lösbar in Äthanol) und/oder Alliin ($C_3H_5-S(O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$,

lösbar in Wasser, unlösbar in Äthanol), gegebenenfalls gemischt mit Allylsulfid und/oder Allyldisulfid und/oder Allylpropylsulfid, enthalten. Außer Lösungen in einem unbedenklichen Lösungsmittel, können Emulsionen in einer unbedenklichen Flüssigkeit, vor allen Dingen Wasser, oder es kann ein Flüssig-Zwiebelerzeugnis verwendet werden, das organische Schwefelverbindungen der genannten Art sowohl in Lösung als auch in Emulsion und gegebenenfalls auch in Suspension enthält. Der Ausdruck "unbedenklich" in Verbindung mit dem Lösungsmittel, der Emulsions- oder Suspensionsflüssigkeit bedeutet, daß das Lösungsmittel oder die Flüssigkeit für ein Zusetzen zu Nahrungsmitteln geeignet sein soll.

Es hat sich gezeigt, daß durch Verwendung eines Flüssig-Zwiebelerzeugnisses nach obiger Definition zusammen mit einem Flüssig-Zimtaldehyd nach obiger Definition eine Stabilisierung in der Weise erreicht wird, daß der Zeitraum, während dessen der Zimtaldehyd in bezug auf Mikroorganismen, insbesondere Pilze, wirksam bleibt, gegenüber dem Fall verlängert wird, in dem Zimtaldehyd oder gewöhnliche Zimtaldehyd enthaltende Erzeugnisse für sich verwendet werden.

Dieses Ergebnis ist überraschend, denn obgleich es bekannt ist, u. a. aus H. Dold & A. Knapp "Über die antibakterielle Wirkung von Gewürzen", Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten, 128 (1948), Seiten 696 bis 706, daß die ätherischen Öle, die in den Zwiebeln von Pflanzen der Liliaceae-Familie, insbesondere

des Knoblauchs (*Allium sativum*), enthalten sind, eine gute antibakterielle Wirkung in bezug auf eine Anzahl von Bakterienarten besitzen, ist von diesen nicht bekannt, daß sie eine nennenswerte antimykotische Wirkung ausüben.

Es ist nicht erklärt worden, worauf die fehlende Stabilität hinsichtlich der Wirkung des Zimtaldehyds zurückzuführen ist, und daher kann auch nicht erklärt werden, worin die tatsächliche Ursache für die hier erreichte Stabilisierung zu sehen ist. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß zumindest eines der handelsüblichen Zimtöle, nämlich Ceylonzimtöl, recht große Mengen von Eugenol enthält, das als solches eine bakterizide Wirkung besitzt. Es ist ferner in der Literatur festgestellt, daß das vorhandene Eugenol den Zimtaldehyd gegenüber an der Luft stattfindende Oxydation zu Zimtsäure stabilisiert. Die in Verbindung mit der Erfindung durchgeführten Versuche zeigen jedoch, daß die antimykotische Wirkung, die mit einem derartigen Zimtöl, das einen hohen Eugenolgehalt besitzt, erreicht werden kann, in keinem Fall merklich länger als bei anderen Zimtölsorten mit entsprechendem Eugenolgehalt erhalten bleibt. Die Stabilisierung, die mit dem Flüssig-Zwiebelerzeugnis nach der vorliegenden Erfindung erreicht wird, kann somit nicht mit dieser bekannten Stabilisierung mittels Eugenol verglichen werden. Überdies ist die Wirkung, die durch Verwendung z. B. von Knoblauchöl zusammen mit Zimtöl mit einem hohen Eugenolgehalt erreicht werden kann, etwas geringer als bei dessen Verwendung in Verbindung mit anderen gewöhnlichen Zimtölsorten. Dies erklärt sich möglicherweise aus der Kondensation des

Zimtaldehyds und Eugenols. Jedoch ist dies z. Z. lediglich eine hypothetische Erklärung. In diesem Zusammenhang ist jedoch festzustellen, daß, wie bei im Zusammenhang mit der Erfindung angestellten Untersuchungen beobachtet wurde, wenn Eugenol (10 Gewichtsprozent) dem Zimtaldehyd zugesetzt wird, das Gemisch bei seiner Lagerung in einem offenen farblosen Glasbehälter allmählich zunehmend dunkler wird. Ein derartiges Dunklerwerden tritt unter entsprechenden Bedingungen nicht ein, wenn Knoblauchsäft anstelle von Eugenol zugesetzt wird. Das gleiche ist der Fall, wenn anstelle von Knoblauchsäft synthetisch hergestellte Knoblauchessenz (ein Gemisch von Allylsulfid und Allyldisulfid enthaltend) verwendet wird, die eine entsprechende, nach dem Ultraviolett-Photospektrographieverfahren bestimmte Stärke besitzt. In entsprechenden Versuchen mit Zimtöl (ca. 85% Zimtaldehyd) wurde ein entsprechendes Verhalten beobachtet.

In diesem Zusammenhang sei zusätzlich erwähnt, daß zur Untersuchung der Antimikrobenwirkung an bei einer Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$ gelagerten reifen Tomaten durchgeführte Laboratoriumsversuche zeigten, daß bei einer Behandlung dieser Tomaten mit einer Lösung von 0,2 Volumenprozent des oben genannten Gemisches von Zimtöl (oder Zimtaldehyd) und Eugenol in Äthylalkohol ein Fäulnisprozeß der Tomaten durch auf ihnen wachsende Pilze im Verlauf von etwa 9 Tagen stattfand. Bei Ersetzung des Eugenols durch Knoblauchextrakt (oder synthetisches Knoblauchgewürz) in der angegebenen Weise wurde die Haltbarkeit der behandelten Tomaten auf etwa 16 Tage verlängert. Es ist nicht möglich, diese Wirkung

durch eine Behandlung der Tomaten nur mit Zimtaldehyd oder nur mit Knoblauchextrakt in der Gesamtkonzentration des Zimtaldehyds und der Knoblauchschwefelverbindungen des Gemisches entsprechenden Konzentrationen zu erhalten.

Die kombinierte Anwendung von Zimtaldehyd und Zwiebelerzeugnissen nach der angegebenen Definition ist wirksam gegenüber dem üblichen Befall von Nahrungsmitteln durch Pilze und Fäulnisbakterien, d. h. in der Hauptsache Pilzen und Bakterien der Gattungen *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Candida*, *Lactobacillus*, *Saccharomyces*, *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Rhizopus*, *Salmonella*, *Achromobacter*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Proteus* und *Clostridium*.

Die Flüssig-Zimtaldehyd- und Zwiebelerzeugnisse können dem zu behandelnden bzw. zu schützenden Material oder Gegenstand entweder getrennt oder gleichzeitig in Form eines Gemisches zugeführt werden. Es besteht keine kritische obere Konzentrationsgrenze für die aktive Substanz oder Substanzen in dem für den Schutz verwendeten Erzeugnis, und hinsichtlich der unteren Konzentrationen ist allein zu beachten, daß sie nicht so gering sein dürfen, daß ohne Anwendung bzw. Verbrauch einer unerwünscht hohen Menge an Ballastmaterial, in der Hauptsache Lösungsmittel oder Emulsionsflüssigkeit, keine ausreichende Schutzwirkung mehr erreicht wird. Es versteht sich jedoch, daß in den Fällen, in denen es sich darum handelt, die Behandlungsstoffe direkt Nahrungsmitteln zuzusetzen, das Bestreben vorhanden ist, äußerst

kleine Mengen der aktiven Stoffe bzw. Substanzen zuzusetzen. Hierbei wird die gleichmäßige Verteilung der aktiven Stoffe im oder auf dem Nahrungsmittel und folglich deren inniger Kontakt mit diesem durch die Verwendung verdünnter Lösungen und/oder Emulsionen bzw. Suspensionen der aktiven Stoffe erleichtert. In der Praxis wird der Zimtaldehyd zweckmäßig in einer Lösung, vorzugsweise in einer Äthylalkohollösung, oder in einer Emulsion in Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent, angewendet. Die aktive Substanz bzw. Substanzen des Zwiebelerzeugnisses können zweckmäßig in einer Lösung, vorzugsweise ebenfalls in einer Äthylalkohollösung, und/oder in einer Emulsion in Konzentrationen über 0,5 Teilen pro Million, vorzugsweise von 1 Teil pro Million bis 100 Teile pro Million, berechnet als Allylsulfid oder Allyldisulfid, verwendet werden.

Was die Menge angeht, die dem Nahrungsmittel unter direkter Beigabe zugesetzt werden sollte, so kann diese entsprechend der Art des Nahrungsmittels und der Bedingungen, denen es vor dem Verbrauch ausgesetzt ist, variieren. Es ist möglich, die angemessene Menge in jedem einzelnen Fall durch Versuche zu bestimmen, jedoch kann in der Praxis als Regel gelten, in jedem einzelnen Fall so viel wie möglich ohne Herbeiführung einer unerwünschten Aroma- bzw. Geschmackswirkung beizumischen, wodurch die gewünschte Schutzwirkung gewährleistet ist. In den meisten Fällen, in denen die aktiven Substanzen mit dem Nahrungsmittel gemischt werden, sind Mengen zwischen 0,001 und 0,1 Gewichtsprozent, vorzugsweise

zwischen 0,005 und 0,05 Gewichtsprozent, bezüglich des Zimtaldehyds und zwischen 0,0001 und 0,01 Gewichtsprozent bezüglich der Zwiebelbestandteile, berechnet als Allylsulfid oder -disulfid, ausreichend. Das gegenseitige Verhältnis dieser aktiven Substanzen kann innerhalb sehr großer Grenzen variieren. Dieses Verhältnis kann aus den oben angegebenen Konzentrationsbereichen errechnet werden. Ein bevorzugtes Verhältnis von Zimtaldehyd zu Zwiebelbestandteilen liegt in den meisten Anwendungsfällen zwischen 20:1 und 10^2 :1. In mehreren Fällen, z. B. zum Konservieren von Früchten, wie Tomaten, ist es meistens lediglich erforderlich, eine Oberflächenbehandlung des Nahrungsmittels vorzunehmen, die durch Sprühen, Bürsten, Tauchen od. dgl. durchgeführt werden kann. In diesen Fällen ist die Berücksichtigung einer unerwünschten Aroma- bzw. Geschmackswirkung normalerweise von zweitrangiger Bedeutung, so daß die aktiven Stoffe gegebenenfalls in höheren Konzentrationen zugegeben werden können. Eine derartige Oberflächenbehandlung kann auch in anderen Fällen als bei der Konservierung von Früchten bzw. Obst verwendet werden, z. B. zum Konservieren von Fleischpasteten, wie Leberpasteten, und anderen gebrauchsfertigen oder halbfertigen Fleischgerichten, geschnittenem Brot in Packungen u. dgl. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, sowohl Zimtaldehyd und das Zwiebelerzeugnis in das Nahrungsmittel einzumischen als auch eine abschließende Oberflächenbehandlung durchzuführen. Dies kann z.B. im Zusammenhang mit der Herstellung von Fleischfertiggerichten, wie Fleischpasteten oder -pasten, vorteilhaft sein.

Zum Behandeln der Mikroorganismen-Infektionsherde, d. h. der Arbeitswerkzeuge, des Verpackungsmaterials, der Wände in Arbeits- und Lagerräumen etc. kann ein Flüssig-Schutzmittel mit einer Konzentration entsprechend obigen Angaben durch Sprühen, Bürsten oder auf andere Weise aufgetragen werden. In diesen Fällen spielt der Gesichtspunkt einer unerwünschten Aroma- bzw. Geschmackswirkung eine noch geringere Rolle, jedoch kann eine obere Grenze für die verwendeten Mengen unter dem Gesichtspunkt gegeben sein, daß ein unerwünscht starker Geruch, z. B. im Arbeitsraum, zu vermeiden ist.

Ein vorgefertigtes Gemisch von Flüssig-Zimtaldehyd und Flüssig-Zwiebelerzeugnis, das für Schutzzwecke geeignet ist, kann zweckmäßigerweise die aktiven Stoffe in dem oben angeführten gegenseitigen Anwendungsverhältnis enthalten. Hierbei kann der Flüssig-Zimtaldehyd und das Flüssig-Zwiebelerzeugnis in einem konzentrierten Zustand bezüglich der aktiven Substanzen als ein Gemisch der reinen aktiven Substanzen oder als ein Gemisch derselben in einem mehr oder weniger verdünnten, entweder gebrauchsfertigen oder vor Anwendung zu verdünnenden Zustand vorliegen. Wie angegeben, wird vorzugsweise Äthylalkohol als Verdünnungsmittel verwendet, jedoch ist es auch möglich, andere Alkohole, z. B. Propylenalkohol oder Glyzerin, zu benutzen. In der Praxis wird vorzugsweise das Gemisch zubereitet, indem Zimtaldehyd oder handelsübliches Zimtöl und Zwiebelöl, z. B. Knoblauchöl, oder Zwiebelextrakt, z. B. Knoblauchextrakt, oder synthetisches Zwiebelgewürz, z. B. Knoblauchessenz, gemischt

werden. Ein derartiges Gemisch kann über einen langen Zeitraum ohne Vorsichtsmaßnahmen und ohne die Gefahr des Verlustes der guten antimykotischen und antibakteriellen Wirkung gelagert werden.

Zur Erläuterung derartiger Schutzmittel bzw. -kompositionen werden die nachfolgenden Kompositionen genannt:

Beispiel 1:

Zimtöl	5 ml
Knoblauchöl	5 ml
<u>Äthylalkohol</u>	1000 ml

Beispiel 2:

Zimtaldehyd	2 ml
Knoblauchessenz, die im wesentlichen in Äthylalkohol gelöstes <u>Allylsulfid</u> als Würzstoff enthält,	1 ml
<u>Äthylalkohol</u>	1000 ml

ÄTHYLALCOHOL
WEINSTEIN

Beispiel 3:

Zimtöl	3 ml
Gemüsezwiebel(A. cepa)-öl	3 ml
<u>Äthylalkohol</u>	1000 ml

Beispiel 4:

Zimtaldehyd	2 ml
Gemüsezwiebelessenz, die im wesentlichen in Äthanol gelöstes <u>Allylpropylsulfid</u> als Würzstoff enthält,	2 ml
<u>Äthylalkohol</u>	1000 ml

ÄTHANOL
WE. KITTE

Als Zimtöl wurde in den Beispielen 1 und 3 etwa 80% Zimtaldehyd enthaltendes Kassiaöl verwendet. Als Knoblauch- und Gemüsezwiebelöl wurde gewöhnliches, durch Dampfdestillation von Knoblauch bzw. Gemüsezwiebel erzeugtes Öl verwendet. Die in den Beispielen 2 und 4 verwendete Knoblauch- bzw. Gemüsezwiebelessenz besaß einen Gehalt an aktiven Substanzen von etwa 0,001 Gewichtsprozent.

Nach einer Lagerzeit von dreizehn Monaten zeigten die in den Beispielen angegebenen Kompositionen noch keine Veränderung hinsichtlich ihrer antimykotischen und antibakteriellen Wirksamkeit. Die Kompositionen können dem zu behandelnden Nahrungsmittel auf beliebige Weise, z. B. in Form eines Sprays bzw. Sprühnebels in einem Trägergas, wie Kohlendioxid, durch Eintauchen, Bürsten od. dgl. zugegeben werden. Beispielsweise entfalteten die Kompositionen bei Verwendung in der Praxis im Zusammenhang mit der Zubereitung von Leberpastete eine hochwirksame antimykotische Aktivität an den Oberflächen der in den Versuchen verwendeten Leberpasteten, die sich in mit den Kompositionen gebürsteten Al-uminiumschalen befanden. Nach dem Bürstvorgang wurden Deckel

auf die Schalen bzw. Formen gelegt und die Pasteten wurden in einem Kühlschrank bei 4 bis 6°C gelagert. Nach zwanzig Tagen waren diese Pasteten noch völlig frei von Schimmelpilzbefall, obwohl sie täglich aus dem Kühlschrank herausgenommen wurden und der Deckel entfernt wurde, um den Inhalt der Schalen zu fotografieren. Entsprechende unbehandelte Pasteten zeigten bereits nach sieben Tagen einige Schimmelpilzkolonien und waren nach vierzehn Tagen vollständig mit diesen überwachsen.

Laboruntersuchungen, bei denen Flüssig-Zimtaldehyd und ein Flüssig-Knoblauchherzeugnis, jeweils getrennt angewendet, mit Gemischen derselben verglichen wurden, zeigten die nachfolgenden Ergebnisse

Die für die Versuche verwendeten Stoffe sind nachstehend näher spezifiziert.

- A. Zimtaldehyd 99-100 Gewichtsprozent, gekauft am 17. Oktober 1970, Behälter im Zusammenhang mit einigen Versuchen am 22. September 1971 geöffnet. Am 25. März 1974 wurde eine Lösung in Äthylalkohol von 0,1 Gewichtsprozent des Zimtaldehyds aus diesem Vorrat für die Durchführung der hier behandelten Versuche hergestellt.
- B. Knoblauchessenz (synthetisch); bestehend aus 0,001 Gewichtsprozent eines Allylsulfidderivats, das im wesentlichen aus einer Lösung von Allyldisulfid in Äthylalkohol bestand.
- C. Knoblauchextrakt, hergestellt durch Extraktion frischen

Knoblauchs, mit Äthylalkohol im Verhältnis von 10g Knoblauch zu 1000 ml. Äthylalkohol.

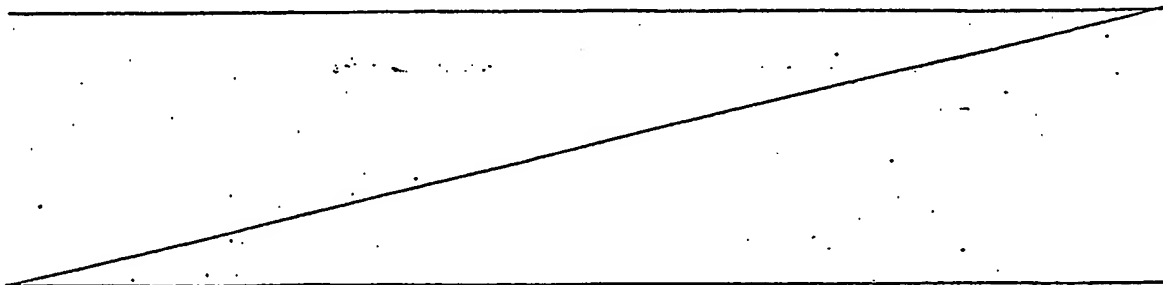
- D. Mischung gleicher Teile von A (der 0,1-Gewichtsprozent-Lösung) und B.
- E. Mischung gleicher Teile von A (der 0,1-Gewichtsprozent-Lösung) und C.
- F. Mischung gleicher Teile einer 0,1-Gewichtsprozent-Lösung von Zimtaldehyd A in Äthylalkohol und B; Lagerung dieser Mischung in einem Behälter vom 22. September 1971 an.

Die Versuchsdurchführung wird nachfolgend beschrieben.

Die Versuche wurden nach der "Scheibenmethode" mit Papierfilter-Rundscheiben von 12 mm Durchmesser und durch Bestimmung des horizontalen Diffusionsgrades der untersuchten Gewürzstoffe auf Malzextraktpepton-Agar-Agar, das in 9,5 cm-Petrischalen gegossen wurde, durchgeführt. Vor den Versuchen wurde jede Schale mit 0,1 ml einer Mikrobensuspension gebürstet, die man anschließend etwa 5 min trocknen ließ. Diese Mikrobensuspension wurde dadurch erhalten, daß ein Tropfen destillierten Wassers auf die Wurzelspitze einer Karotte gegeben wurde, die einem bei einem Einzelhändler gekauften, 400 g Karotten enthaltenden Kunststoffbeutel entnommen war. Von diesem Tropfen, der stets eine große Vielfalt

von Mikroorganismen der oben genannten Art enthält, wurden drei Platinschlingen der Suspension auf 10 ml einer physiologischen Salzlösung übertragen und die dadurch erhaltene Suspension wurde zum Okulieren der Schalen verwendet. Auf jede der okulierten Schalen wurden mit gleichem gegenseitigem Abstand drei Stück Papierfilter-Rundscheiben der oben angegebenen Art gelegt, von denen zwei mit einem der Erzeugnisse A bis F und die dritte lediglich mit Äthylalkohol als Bezugssubstanz imprägniert waren. Die Imprägnierung wurde dadurch erreicht, daß die Rundscheiben in die verschiedenen Flüssigkeiten bis zur Sättigung eingetaucht wurden und 60 sec. trocknen konnten, bevor sie auf das Malz-extraktpepton-Agar-Agar-Substrat gelegt wurden. Die Substanzschalen erhielten sodann eine Inkubation von 48 Std. bei $+ 28^{\circ}\text{C}$. In jedem Versuch wurden vier Schalen zur Bestimmung des Diffusionsgrades verwendet.

Die Ablesung des Diffusionsgrades der verschiedenen, für die Versuche verwendeten Erzeugnisse A-F wurde durch radiale Messung des die Rundscheiben umgebenden Kranzes durchgeführt, der nach Sichtprobe von Kolonien frei war. In jedem Versuch wurde der Durchschnitt der acht Rundscheiben errechnet. Die Ergebnisse können wie folgt angegeben werden:



<u>Bezeichnung</u>	<u>Erzeugnis</u>	<u>Diffusionsgrad in mm</u>
A.	Zimtaldehyd	≤ 1
B.	Knoblauchessenz	≤ 1
C.	Knoblauchextrakt	≤ 1
D.	Zimtaldehyd + Knoblauchessenz	≤ 2
E.	Zimtaldehyd + Knoblauchextrakt	≤ 2
F.	Zimtaldehyd + Knoblauchessenz	≤ 3

Zu den Ergebnissen ist zu bemerken, daß die Ergebnisse sowohl für D als auch für E höher sind, als von den Ergebnissen für A, B, und C erwartet werden konnte. Das Ergebnis von F zeigt, daß die Wirkung des Zimtaldehyds besser aufrechterhalten wird, wenn er zum Zeitpunkt des Zusetzens des Knoblauchergebnisses frisch ist, als wenn ein derartiges Zusetzen zu einem späteren Zeitpunkt stattfindet, wenn der Zimtaldehyd über einen längeren Zeitraum, nachdem er der Atmosphäre ausgesetzt wurde, gelagert worden ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Schutz von Nahrungsmitteln gegen Befall durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß das Nahrungsmittel und/oder Infektionsherde für einen Befall des Nahrungsmittels durch Mikroorganismen mit einem Flüssig-Zimtaldehyd und einem Flüssig-Zwiebelerzeugnis in einer zum Erzielen einer Schutzwirkung ausreichenden Menge behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssig-Zwiebelerzeugnis ein Erzeugnis verwendet wird, das schwefelhaltiges ätherisches Öl von Pflanzenzwiebeln der Allium-Gattung, insbesondere der Gewürz- und Gemüsczwiebel (*Allium cepa*) oder des Knoblauchs (*Allium sativum*), vorzugsweise des letzteren, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssig-Zwiebelerzeugnis ein künstliches Pflanzenzwiebelgewürz verwendet wird, das mindestens eine organische Schwefelverbindung der Art enthält, die in der Gewürz- und Gemüsezwiebel oder im Knoblauch vorkommt und die mindestens eine Alkyl-S- oder ungesättigte Alkyl-S- oder -S(O)-Gruppe, vorzugsweise eine Allyl-S- oder Allyl-S(O)-Gruppe, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein künstliches Pflanzenzwiebelgewürz verwendet wird, das als Hauptwürzbestandteil Allylsulfid, Allylpropylsulfid, Allyldisulfid oder Allizin oder Alliin oder eine Mischung zweier oder mehrerer

dieser Substanzen in Lösung in einem unbedenklichen Lösungsmittel, wie Äthylalkohol oder Propylenglykol, oder/und in einer Emulsion oder/und Suspension in einer unbedenklichen Flüssigkeit enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssig-Zimtaldehyd dieser als solcher oder ein Zimtöl, wie Kassiaöl, oder eine Lösung oder Emulsion von Zimtaldehyd oder Zimtöl in einem unbedenklichen Lösungsmittel, vorzugsweise Äthylalkohol, oder einer unbedenklichen Emulsionsflüssigkeit, verwendet wird.

6. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es einen mit einem Flüssig-Zwiebelerzeugnis gemischten Flüssig-Zimtaldehyd vorzugsweise in Lösung in einem unbedenklichen Lösungsmittel, wie Äthylalkohol, oder in einer Emulsion oder Suspension in einer unbedenklichen Emulsions- oder Suspensionsflüssigkeit enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Zwiebelerzeugnis aus einem schwefelhaltigen ätherischen Öl besteht, das aus Pflanzenzwiebeln der Allium-Gattung, insbesondere der Gewürz- und Gemüsezwiebel (*Allium cepa*) oder des Knoblauchs (*Allium sativum*), vorzugsweise des letzteren, extrahiert ist.

8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Zwiebelerzeugnis mindestens eine organische Schwefelverbindung

der Art enthält, die in der Gewürz- und Gemüsezwiebel oder im Knoblauch vorkommt und die mindestens eine Alkyl-S- oder ungesättigte Alkyl-S- oder -S(O)-Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Allyl-S- oder Allyl-S(O)-Gruppe, enthält.

9. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Zwiebelerzeugnis im wesentlichen Allylsulfid, Allylpropylsulfid, Allyldisulfid oder Allizin oder Alliin oder eine Mischung zweier oder mehrerer dieser Substanzen enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zimtaldehyd als solcher oder in Form von Zimtöl, wie Kassiaöl, vorhanden ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.